

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

DIFUZE V KOVECH

DIFFUSION IN METALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAKUB PAVLÍK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. EVA NOVOTNÁ, Ph.D., Paed IGIP

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jakub Pavlík

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Difuze v kovech

v anglickém jazyce:

Diffusion in Metals

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Seznámit se s podstatou a významem difuze v kovových materiálech, pochopit základní zákonitosti difuze a poznat vliv vnějších faktorů na průběh difuze.

Cíle bakalářské práce:

Student má pochopit základní zákonitosti difuze v kovových materiálech a poznat vliv vnějších faktorů na průběh difuze.

Seznam odborné literatury:

1. Ptáček, L. a kol.: Nauka o materiálu I, akademické nakladatelství CERm, s.r.o., Brno, 2001. ISBN 80-7204-193-2

2. Askeland, D.R. - Phulé, P.: The Science and Engineering of Materials. Brooks/Cole - Thomson Learning, California, U.S.A. ISBN 0-534-95373-5

další knižní, časopisecké a internetové prameny podle aktuální potřeby

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/2013.

V Brně, dne 26.3.2013

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce pojednává o základních zákonitostech a typech difuze v kovových materiálech, kde je difuze hlavní možností přenosu látky. Rovněž obsahuje základní informace o fenomenologickém a fyzikálním přístupu k řešení problémů z oblasti difuze.

V poslední kapitole jsou rozebrány pozitivní a negativní vlivy difuzních pochodů při tepelném zpracování kovových materiálů či v průběhu využití materiálu v praxi a je uveden i matematický model difuze v polonekonečném prostředí, který popisuje proces nasycování a desaturace uhlíku pod rovinným povrchem součástí.

Klíčová slova: difuze v kovech, mechanismy difuze, Fickovy zákony

Abstract

This bachelor's thesis deals with the elementary rules and types of diffusion in metallic materials where diffusion is the main option of mass transfer. It also includes basic information on the physical and phenomenological approach to solving the problems of the diffusion.

In the last chapter there is discussed the positive and negative effects of diffusion processes during heat treatment of metal materials, or during use of material in practice and there is included mathematical model of diffusion in a semi-infinite environment, which describes the process of carbonating and desaturation of carbon under the planar surface of the part.

Keywords: diffusion in metals, mechanism of diffusion, Fick's laws

Bibliografická citace

PAVLÍK, J. *Difuze v kovech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 30 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením své vedoucí bakalářské práce Ing. Evy Novotné, Ph.D., Paed IGIP a k jejímu vypracování použil literaturu vypsanou v seznamu citací.

Jakub Pavlík

.....
podpis

Obsah

Úvod	8
1 Podstata difuze.....	8
2 Mechanismy difuze.....	9
2.1 Individuální mechanismy	9
2.2 Skupinové mechanismy	11
3 Atomová teorie difuze (fyzikální přístup)	12
3.1 Náhodné přeskoky a střední kvadratické přemístění atomů	12
3.2 Střední kvadratické přemístění a difuzní tok	14
3.3 Vlivy působící na difuzi	16
3.3.1 Vliv teploty	16
3.3.2 Vliv struktury matrice a velikosti difundujícího prvku	17
3.3.3 Vliv mřížkových poruch	18
3.3.4 Vliv koncentrace	18
4. Fenomenologické pojetí	18
4.1 První Fickův zákon.....	19
4.2 Druhý Fickův zákon	20
4.3 Stacionární difuze	22
4.4 Nestacionární difuze.....	22
4.5 Matematické řešení	22
5 Aplikace znalostí o difuzi	23
5.1 Teoretický výpočet hloubky cementační vrstvy	25
6 Závěr.....	28
7 Seznam použité literatury	29
8 Seznam symbolů.....	30

Úvod

Veškeré látky mají tendenci přecházet z prostředí se svou vyšší koncentrací do prostředí se svou nižší koncentrací. Přírozenou vlastností látek je, že pokud se jejich částice mohou pohybovat (molekuly v nehybném roztoku se pohybují na základě Brownova pohybu), tak se rozptylují do celého prostoru, kterého mohou dosáhnout, a postupně ve všech jeho částech vyrovnají svou koncentraci. Říkáme, že látky difundují.

V každém skupenství látky probíhá difuze jiným mechanismem:

- v plynu mají částice nejvyšší kinetickou energii, difuze probíhá nejrychleji až do okamžiku vyrovnání koncentrací původního a nového plynu v prostoru, který je k dispozici. Proces difuze závisí na čase a teplotě.
- v kapalinách se částice po sobě jen posouvají. Proces závisí na čase a teplotě, ale také na viskozitě a vzájemné rozpustnosti kapalin.
- V tuhých látkách je difuze jedinou možností přenosu hmoty. Proces je závislý na čase, teplotě a na velikosti difundujících atomů. Změny koncentrace probíhají v celém objemu nebo v povrchové vrstvě a mohou být prospěšné (cementace a nitridace oceli) nebo škodlivé (stárnutí oceli).

1 Podstata difuze

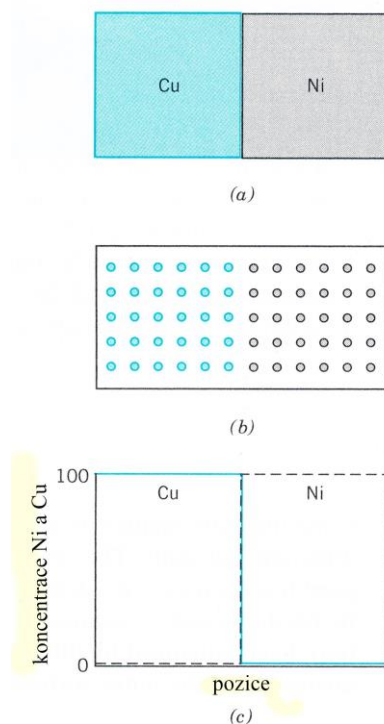
Chemickou podstatou difuze (podle druhého termodynamického zákona) je, že chemický systém vždy zvyšuje svou entropii neboli míru neuspořádanosti svého systému, čímž dospěje ke stavu s nejnižší vnitřní energií.

Difuze je matematicky vyjádřitelný chemický jev a je ho možno modelovat výpočty. K přenosu látky je nutné, aby se atomy uvolnily ze svých rovnovážných poloh. V pevném skupenství jsou atomy vázány v mřížce poměrně pevně a k jejich uvolnění je nutné velké množství energie (vysoká teplota); tato energie zvyšuje amplitudu kmitů a umožňuje tak následné uvolnění atomu. [4]

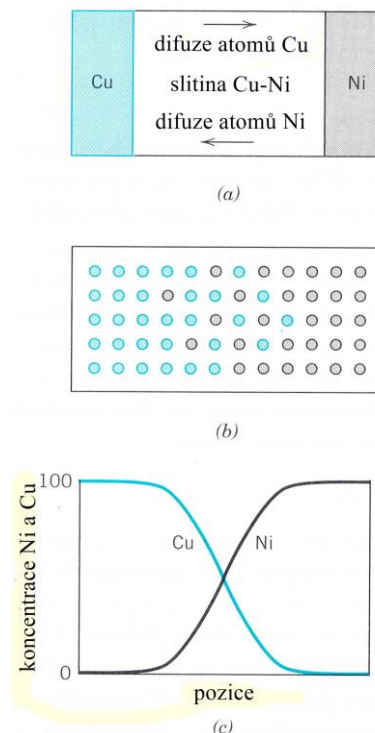
Difuzi si můžeme předvést na difúzním článku, který je tvořen dvěma různými kovy spojenými, tak aby byly v přímém kontaktu. Na obr. 1.1 je znázorněn difúzní článek tvořený mědí a niklem, pozice atomů a jejich rozložení napříč rozhráním. [2]

Článek je na delší dobu zahřátý (na nižší teplotu než je teplota tání obou kovů) a následně ochlazen na pokojovou teplotu. Chemická analýza prokáže stav znázorněný na obr. 1.2. Čistá měď a nikl jsou na okrajích článku a mezi nimi je slitina. Koncentrace obou kovů odpovídají obr. 1.2c. Tento výsledek naznačuje, že atomy mědi se přesunuly, neboli difundovaly do niklu a naopak. Tento proces, když atomy jednoho kovu difundují do druhého, nazýváme vzájemná difuze nebo difuze příměsí. Difuze v jednosložkové soustavě nebo fází se nazývá autodifuze. [2]

U heterogenních soustav se difuzí mění chemické složení jednotlivých fází - obvykle se snižují koncentrační rozdíly mezi fázemi. Pokud dochází ke zvyšování koncentračních rozdílů, jedná se o obrácenou difuzi.



Obr. 1.1: (a) Difuzní článek tvořený niklem a mědí před teplotním zpracováním. (b) Rozmístění atomů mědi (zelené kruhy) a niklu (šedé kruhy) v difuzním článku. (c) Koncentrace mědi a niklu jako funkce polohy napříč článkem. [2]



Obr. 1.2: (a) Difuzní článek tvořený niklem a mědí po teplotním zpracování. Mezi čistými kovy se nachází slitina mědi a niklu (b) Rozmístění atomů mědi (zelené kruhy) a niklu (šedé kruhy) v difuzním článku. (c) Koncentrace mědi a niklu jako funkce polohy napříč článkem. [2]

2 Mechanismy difuze

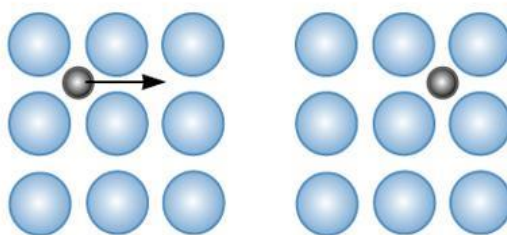
Mechanismy difuze můžeme rozdělit na individuální a skupinové.

2.1 Individuální mechanismy [4]

U individuálních mechanismů probíhá přesun jedné částice nebo vakance nezávisle na ostatních; mechanismus tedy může být intersticiální nebo vakantní.

a) Intersticiální mechanismus

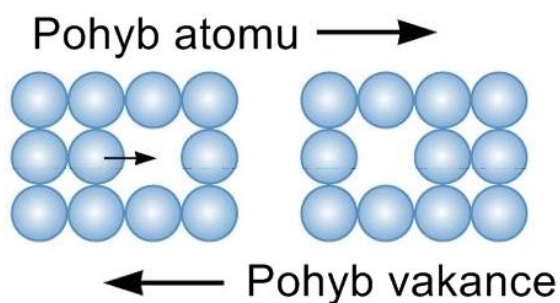
Pro jeho funkčnost je důležité splnění podmínky pro vznik intersticiálního tuhého roztoku. Atomy difundujícího prvku musí být dostatečně malé, aby se mohly pohybovat volným prostorem v mřížce základního prvku. Princip je znázorněn na obr. 2.1.



Obr. 2.1: Intersticiální mechanismus [1]

b) Vakantní mechanismus

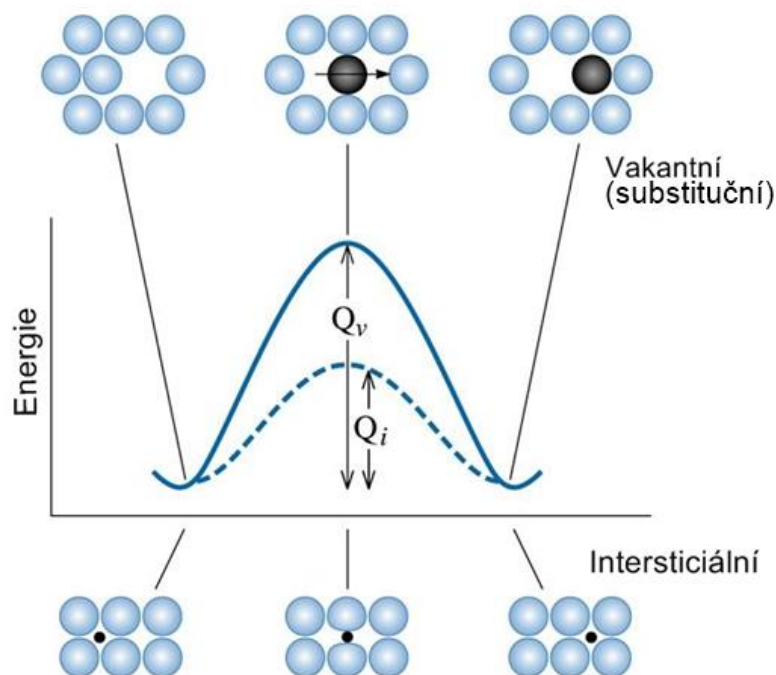
Druhým typem individuálního je vakantní mechanismus znázorněný na obr. 2.2. Princip spočívá v přeskočích atomů do blízkých vakancí. Vznikají substituční roztoky, v nichž jsou atomy základního prvku nahrazeny atomy přídavného prvku. Nutná aktivační energie je vyšší, protože vakance musí být vytvořeny a přesouvány.



Obr. 2.2: Vakantní mechanismus difuze [1]

c) Porovnání aktivačních energií intersticiálního a vakantního mechanismu

Difuze intersticiálních atomů (intersticiální mechanismus difuze) je energeticky méně náročná a probíhá rychleji než difuze substitučních atomů (vakantní mechanismus difuze). Patrné je to z obr. 2.3.



Obr. 2.3: Aktivační energie difuze, mechanismus vakantní (Q_v) a intersticiální (Q_i) Q_v – vakantního mechanismu, Q_i – intersticiálního [1]

2.2 Skupinové mechanismy [4]

Vyznačují se koordinovaným pohybem částic a jsou naznačeny na obr. 2.4.

a) Výměnný mechanismus

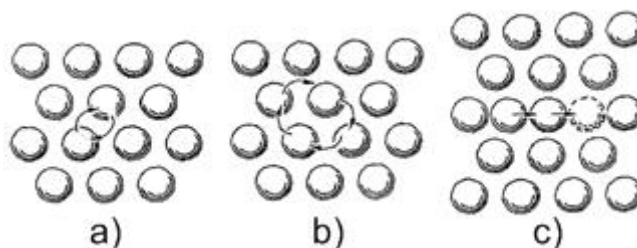
Výměnný mechanismus spočívá ve výměně pozic dvou sousedních stejně velkých atomů; při vlastní výměně atomů dochází k distorzi mřížky. Teoretické výpočty aktivační energie potřebné pro výměnu dávají hodnoty několikanásobně větší než u přeskočení nebo vakance, z důvodu distorze mřížky při přesunu. Proto je pravděpodobnost výskytu výměny atomů velmi malá. (obr. 2.4)

b) Kruhový (Zenerův) mechanismus

Při výměně stejně velkých atomů pomocí kruhového mechanismu dochází k přesunu více sousedních atomů. Tyto přesuny jsou jen asi o třetinu energeticky náročnější než vakance. (obr. 2.4)

c) Nepřímý intersticiální mechanismus

Jedná se o přesun atomu volným prostorem (intersticiálními polohami) v mřížce základního prvku z jedné uzlové polohy do druhé mezi dvěma různými uzlovými body. (obr. 2.4)



Obr. 2.4: Skupinové mechanismy a) výměnný, b) kruhový, c) nepřímý intersticiální [4]

3 Atomová teorie difuze (fyzikální přístup) [4]

Fyzikální přístup vychází z podrobných představ o pohybu částic hmoty. Tento přístup umožňuje vyjádřit vztahy mezi neuspořádaným, náhodným pohybem částic a jejich makroskopickým tokem a ve shodě s obecnými poznatky o přenosových jevech dojít k popisu koncentračních změn při nestacionárních dějích. Důvodem pro fyzikální přístup je také výrazná závislost kinetiky difuze na poruchách krystalové mřížky, což umožňuje jejich studium.

Přeskoky atomů v krystalických materiálech jsou považovány za nespojité. Doba kmitání atomu před jeho přeskokem je poměrně dlouhá. Cílem atomové teorie difuze je nalézt vztah mezi náhodnými přeskoky atomů a jejich makroskopickým přemístěním. Je nutno zjistit, jak daleko se atomy vzdálí z určité výchozí atomové roviny, je-li dána frekvence jejich přeskoků.

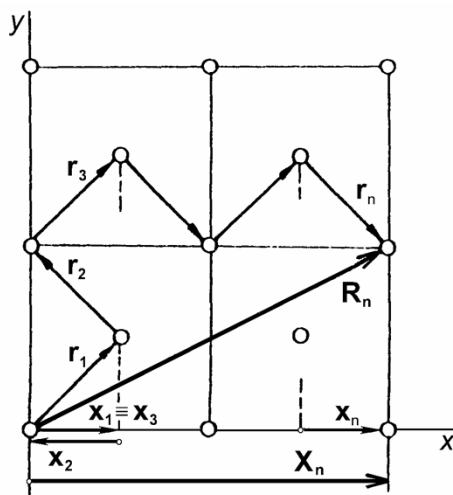
3.1 Náhodné přeskoky a střední kvadratické přemístění atomů [4]

Počet přeskoků n může být v závislosti na znalosti frekvence f přeskoků a doby τ , po kterou přeskoky probíhaly, zapsán takto

$$n = \tau \cdot f \quad (1)$$

Každý přeskok je vyjádřen vektorem \vec{r}_i , který může mít obecně libovolný směr a velikost. Vektor spojující počáteční a koncovou polohu atomu po n přeskocích je označován \vec{R}_n (obr. 3.1) a je dán vztahem

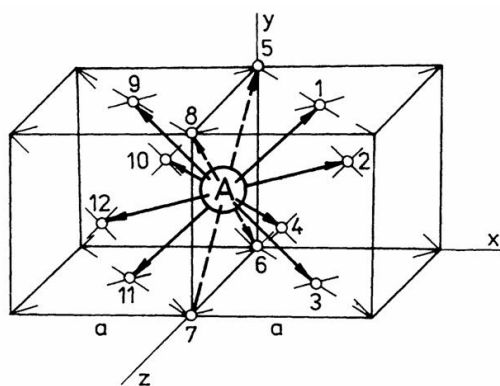
$$\vec{R}_n = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \vec{r}_3 + \dots + \vec{r}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad (2)$$



Obr. 3.1: Přeskoky a výsledné přemístění atomu v krystalové mřížce f.c.c. [4]

Uvedený vztah bude značně zjednodušen, pokud budou uvažovány následující předpoklady:

- je uvažován buď intersticiální, nebo vakantní mechanismus difuze
- při difuzi v pevných krystalických látkách mají přeskoky v krychlových mřížkách stejnou délku r (obr. 3.1). Důvodem je symetrické uspořádání atomů (na jejich místě mohou být vakance) a intersticiálních dutin mezi atomy.
- vektor přemístění může mít různý směr, avšak v krychlových mřížkách bude existovat ke každému vektoru pohybu atomu (nebo vakance) vektor o stejné velikosti, ale opačného smyslu (obr. 3.2). Při velkém množství přeskakujících atomů je možno předpokládat, že pravděpodobnost výskytu přemístění v různých směrech bude stejná.



Obr. 3.2: Vektory možných přeskoků atomu vakantním mechanismem v krystalické mřížce f.c.c. [4]

Za těchto předpokladů bude mít vzorec pro střední kvadratické přemístění následující tvar

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \quad (3)$$

po odmocnění

$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{nr} \quad (4)$$

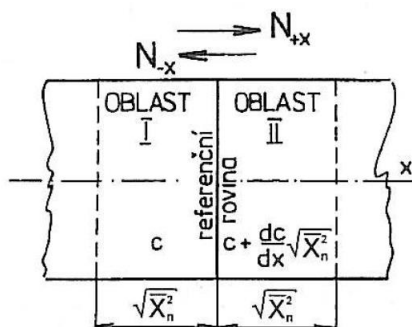
Střední kvadratické přemístění má fyzikální rozměr [m].

Po odvození tohoto vzorce je možné spočítat, při znalosti frekvence f přeskoků a času τ , jak daleko se atomy vzdálí z určité výchozí atomové roviny.

3.2 Střední kvadratické přemístění a difuzní tok [1]

Vztah (4) platí pro střední kvadratické přemístění atomů v prostoru. Následující úvahy o *difuzním toku* omezíme na jednorozměrný případ a budeme zkoumat, jak jsou přeskoky atomů ovlivněny jednorozměrným gradientem koncentrace např. dc/dx . Předpokládejme, že ve válci tuhého kovu, který má příčný průřez A , roste koncentrace libovolného prvku v kladném směru osy x (obr. 3.3). V oblasti I, vlevo od referenční roviny, je střední objemová koncentrace atomů rovna c , takže celkový počet atomů v této oblasti je $cA\sqrt{X_n^2}$. Protože atomy mohou přeskakovat v obou směrech tří souřadných os, bude počet atomů, které přeskochí ve směru $+x$ referenční rovinou za čas τ

$$N_{+x} = \frac{1}{6} cA\sqrt{X_n^2} \quad (5)$$



Obr. 3.3: Model válce [4]

V oblasti II, vpravo od referenční roviny, je střední objemová koncentrace atomů rovna $c + (dc/dx)\sqrt{X_n^2}$, takže celkový počet atomů v této oblasti je $\left[c + (dc/dx)\sqrt{X_n^2} \right] A\sqrt{X_n^2}$.

Počet atomů, které přeskočily ve směru (- x) referenční rovinou je

$$N_{-x} = \frac{A}{6} \left[c \sqrt{\overline{X_n^2}} + \frac{dc}{dx} \overline{X_n^2} \right] \quad (6)$$

Potom pro hustotu difuzního toku J , danou počtem atomů, které projdou jednotkovou plochou kolmou ke směru difuze, za jednotku času dostáváme

$$J = \frac{N_{+x} - N_{-x}}{A\tau} = -\frac{1}{6} \frac{\overline{X_n^2}}{\tau} \frac{dc}{dx} \quad (7)$$

s použitím vzorců (3) a (1)

$$J = -\frac{1}{6} f \overline{x^2} \frac{dc}{dx} \quad (8)$$

Difuzní tok J se ve fenomenologickém (deterministickém) pojetí difuze vyjadřuje vztahem

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (9)$$

který je znám jako první Fickův zákon. Pro difuzivitu (difuzní součinitel) D pak z porovnání (9) se vztahy (7) a (8) plyne

$$D = \frac{1}{6} \frac{\overline{X_n^2}}{\tau} \text{ nebo } D = \frac{1}{6} f \overline{x^2} \quad (10a,b)$$

Ze vztahu (10a) vyplývá, že

$$\overline{X_n^2} = 6D\tau \quad (11)$$

a střední kvadratické přemístění atomů udávané v [m], je

$$\sqrt{\overline{X_n^2}} = \sqrt{6D\tau} \quad (12)$$

3.3 Vlivy působící na difuzi

3.3.1 Vliv teploty

Schopnost atomů a iontů difundovat roste s teplotou nebo tepelnou energií. Vliv teploty (tepelné energie) na rychlost pohybu atomu (iontu) je možno obecně vyjádřit Arrheniovou¹ rovnicí:

$$\text{rychlost} = c_o \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (13)$$

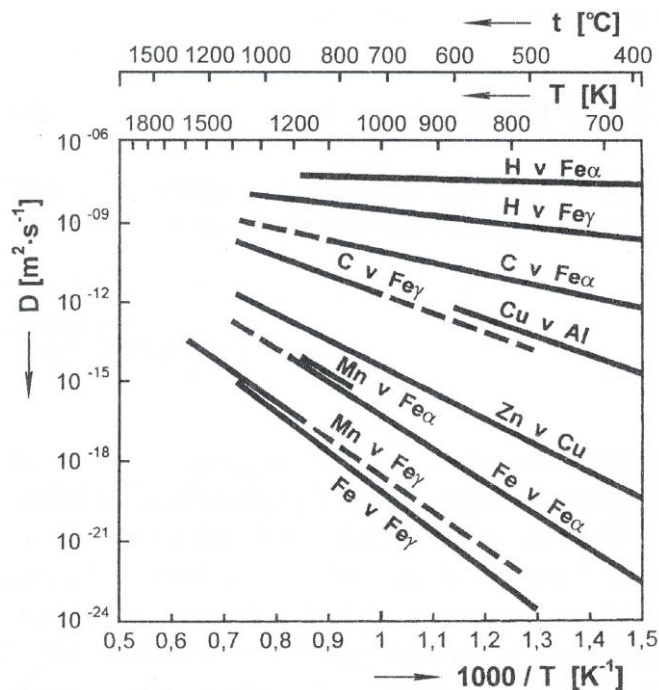
Rovnice vyjadřuje pravděpodobnost, že atom bude mít větší množství energie a díky tomu bude schopen přemístění. [1]

Pokud používáme rovnici (13) pro vyjádření vlivu teploty na míru difuze, můžeme pozměnit označení jednotlivých veličin. Rovnice bude vypadat následovně:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_d}{RT}\right) \quad (14)$$

kde D je difuzivita, D_0 je frekvenční faktor závislý na frekvenci tepelných kmitů, ΔH_d je aktivační energie difuze, R je plynová konstanta a T je absolutní teplota. [4]

Teplotní závislost difuzivity je pro různé binární soustavy znázorněna na obr. 3.4 [4].



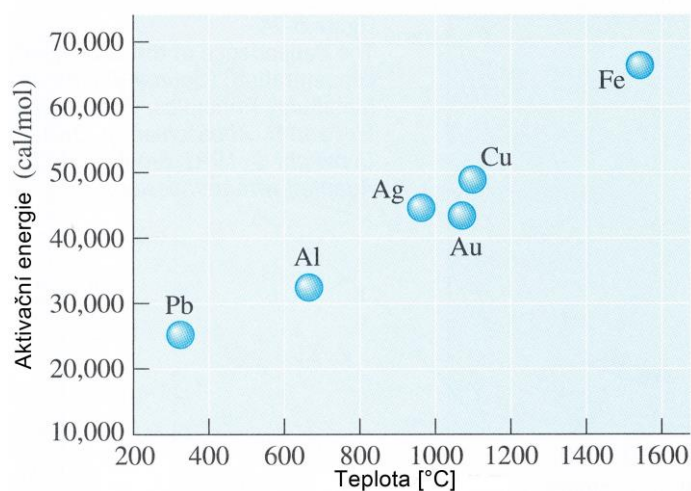
Obr. 3.4: Teplotní závislosti difuzivit v binárních soustavách [4]

¹ Svante August Arrhenius (1859-1927), švédský chemik, který získal roku 1903 Nobelovu cenu za elektrolytickou teorii disociace. Jeho idea o spojitosti mezi aktivační energií a mírou chemické reakce byla použita v mnoha aplikacích, včetně difuze. [1]

Při difuzi iontů dochází i k přenosu elektrického náboje, toho můžeme využít u keramických materiálů s iontovými vazbami. S rostoucí teplotou se zrychluje difuze iontů a tím i vodivost. [1]

3.3.2 Vliv struktury matrice a velikosti difundujícího prvku

Difuzivita závisí na aktivační energii, na tu má vliv struktura matrice. Pokud je matrice těsnější, k pohybu v ní je potřeba vyšší aktivační energie, stejně tak pokud jsou vazby mezi atomy silné, je potřeba více energie k jejich porušení (obr. 3.5). [1]



Obr. 3.5: Závislost aktivační energie na teplotě tání při samodifuzi [1]

Menší velikost poskytuje prvkům difundujícím intersticiálně výhodu vyšší rychlosti oproti substitučním prvkům při pohybu krystalovou mřížkou (obr. 3.6). [4]

Difundující prvek	Difuzní prostředí	D_0 [m ² ·s ⁻¹]	ΔH_d [kJ·mol ⁻¹]	Rozmezí teplot	
				T [K]	t [°C]
H	Fe α	$2,0 \cdot 10^{-7}$	12,1	293 ÷ 1 173	20 ÷ 900
H	Fe γ	$6,7 \cdot 10^{-7}$	45,1	623 ÷ 1 323	350 ÷ 1 050
C	Fe α	$2,0 \cdot 10^{-6}$	84,1	293 ÷ 1 123	20 ÷ 850
C	Fe γ	$4,0 \cdot 10^{-5}$	140,0	773 ÷ 1 373	500 ÷ 1 100
Mn	Fe α	$7,6 \cdot 10^{-5}$	225,0	1 063 ÷ 1 173	790 ÷ 900
Mn	Fe γ	$1,8 \cdot 10^{-5}$	264,0	1 173 ÷ 1 153	900 ÷ 1 300
Fe	Fe α	$2,0 \cdot 10^{-4}$	241,0	673 ÷ 1 473	400 ÷ 1 200
Fe	Fe γ	$5,0 \cdot 10^{-5}$	284,0	773 ÷ 1 373	500 ÷ 1 100
Zn	Cu	$3,4 \cdot 10^{-5}$	191,0	673 ÷ 1 373	400 ÷ 1 100
Cu	Al	$6,5 \cdot 10^{-5}$	135,0	673 ÷ 873	400 ÷ 600

Obr. 3.6: Difuzní charakteristiky vybraných prvků ve slitinách železa, mědi a hliníku [4]

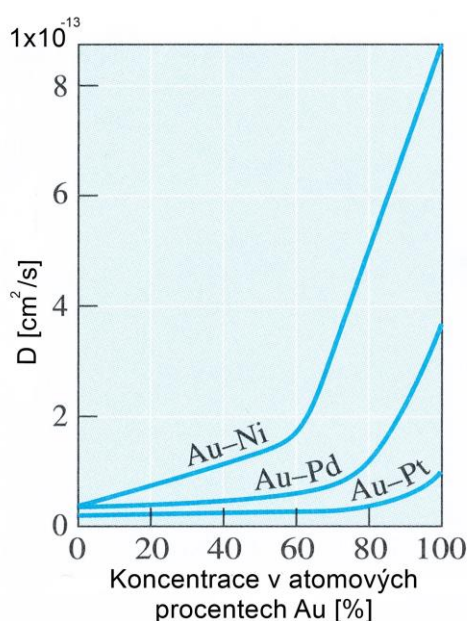
3.3.3 Vliv mřížkových poruch [4]

Vakance (bodové poruchy krystalické mřížky) jsou využity při vakantním mechanismu difuze. S rostoucím počtem vakancí je difuze rychlejší.

Vliv čárových a plošných poruch na míru difuze je vzhledem k malým plochám, přes které dochází k přenosu, významný pouze při nižších teplotách. S rostoucí teplotou slábne a při dosažení určité teploty je neprokazatelný.

3.3.4 Vliv koncentrace [1]

Vliv koncentrace na difuzivitu D může být různě velký. Mnohdy je vliv zanedbatelný, například pokud je koncentrace příměsí nízká. Na druhou stranu například u slitiny Au-Ni se může zvětšit až desetkrát při zvýšení koncentrace Au z 20 na 80 procent (obr. 3.7).



Obr. 3.7: Závislost difuzního koeficientu na koncentraci[1]

4. Fenomenologické pojetí [4]

Fenomenologické pojetí je popsáno dvěma Fickovými² zákony (1858) a nahlíží na difuzi jako na pozorovatelný pohyb. Fickovy zákony obsahují dvě důležité veličiny. První z nich je koncentrace difundující látky c a druhou je čas τ . Za hybnou sílu je považován gradient koncentrace.

² Adolf Eugen Fick (1829-1901), jako první kvantitativně popsal proces difuze. Dále se také zabýval experimenty s tvrdými kontaktními ččkami. [1]

Gradient skalárního pole je definován jako vektor. Symbolicky zapsaný takto:

$$\text{grad } u = \left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) u \quad (15)$$

kde $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ jsou jednotkové vektory ve smětu os x, y, z
 u je dané skalární pole

Závislost difuzního toku \vec{J} v prostoru na gradientu koncentrace $\text{grad } c$ označujeme jako první Fickův zákon

$$\vec{J} = -D \cdot \text{grad } c \quad (16)$$

V prostoru je změna koncentrace c v závislosti na čase τ vyjádřena druhým Fickovým zákonem

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \text{grad}(D \cdot \text{grad } c) \quad (17)$$

Díky Fickovým zákonům byly určeny koeficienty difuze pro různé prvky. Avšak při studiu případů z praxe bylo zjištěno, že hybnou silou difuze nemusí být pouze gradient koncentrace, ale i jiné termodynamické veličiny. Proto při fenomenologickém pojetí difuze za využití Fickových zákonů musíme často použít korekce a zjednodušení.

4.1 První Fickův zákon

První Fickův zákon vyjadřuje jak velké množství atomů a iontů a jakou rychlostí difunduje materiálem. Tento pohyb vyjadřuje tok J . Díky němu zjistíme, jaké množství například atomů projde určenou rovinou za sekundu. [1]

Jednorozměrný tok je vyjádřen takto

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (18)$$

Znamínko mínus značí, že přesun látky probíhá proti gradientu koncentrace. Látka se dostává z místa z vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací. V realitě může nastat i opačný přesun (obrácená difuze).

Po vyrovnání gradientů by nemělo docházet k přesunu látky, avšak v realitě může dojít k pohybu i v této situaci.

Pokud chceme zjistit množství přenesené látky v kilogramech za čas, použijeme následující vzorec

$$dm = -D \frac{dc}{dx} A d\tau \quad (19)$$

Obměnou vzorce můžeme zjistit i přenesené látkové množství nebo počet atomů. [4]

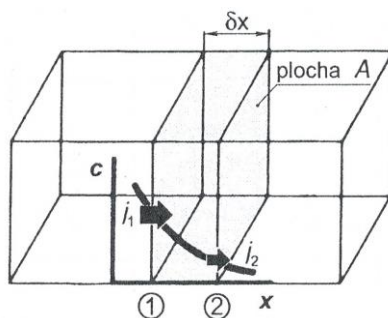
4.2 Druhý Fickův zákon [4]

Vychází z 1. Fickova zákona s tím rozdílem, že počítá s možností změny objemové koncentrace c v závislosti nejen na poloze, ale i čase.

Představme si hranol (obr. 4.1) s rozdílnou koncentrací na obou koncích. Dochází k přenosu látky z místa s vyšší koncentrací, do místa s nižší koncentrací, a to přes kontrolní objem s průřezem A . Zleva do objemu vstupuje větší množství látky, než zprava vystupuje. To znamená, že část látky zůstává v kontrolním objemu a tím v něm zvyšuje koncentraci.

Popsat časovou změnu koncentrace nám umožní právě druhý Fickův zákon

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (20)$$

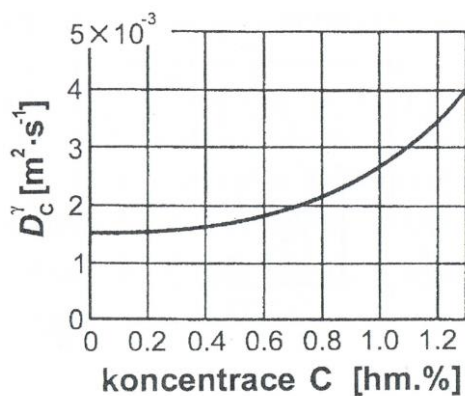


Obr. 4.1: Difuzní tok v modelu hranolu[4]

Pokud budeme předpokládat konstantní hodnotu D , pak bude výraz zjednodušen následovně

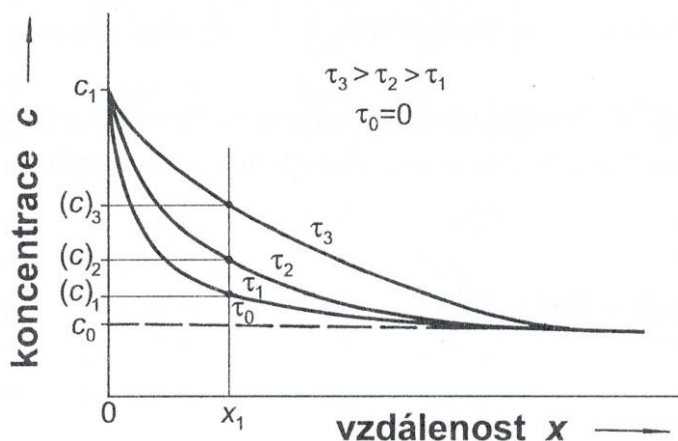
$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (21)$$

Tento předpoklad není vždy v souladu s realitou. Jako příklad můžeme uvést obr. 4.2, na němž je zachycena závislost difuzivity uhlíku v železe na koncentraci při 927 °C.

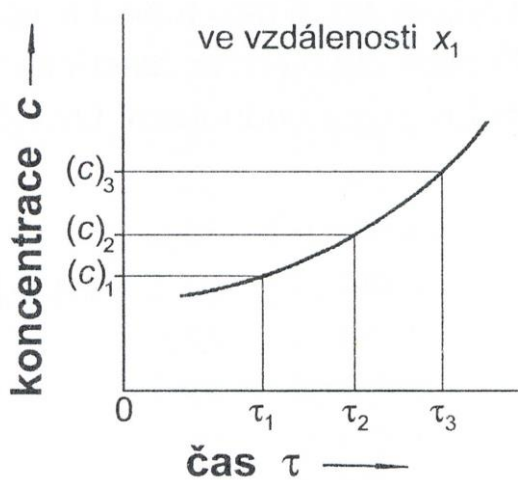


Obr. 4.2: Závislost difuzivity uhlíku v železe na obsahu uhlíku při teplotě 927°C [4]

Změnu koncentrace na čase můžeme pozorovat na obr. 4.3, je z něj patrná změna koncentrace ve vzdálenosti x_1 za podmínky $\tau_0 = 0$ a $\tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_3$.



Obr. 4.3: Změna koncentrace na čase [4]



Obr. 4.4: Změna koncentrace na čase ve vzdálenosti x_1 [4]

Změnu koncentrace v čase $\frac{\partial c}{\partial \tau}$ přímo ve vzdálenosti x_1 můžeme znázornit jako na obr. 4.4.

4.3 Stacionární difuze

Při stacionární difuzi je člen druhého Fickova zákona $\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$. Koncentrace zůstává po celou dobu difuze stejná. Aby byl v materiálu stálý difuzní tok, musí být splněny podmínky $D = konst.$ a gradient koncentrace $\frac{\partial c}{\partial x}$ musí být stejný a neměnný. [4]

Praktickým příkladem stacionární difuze je čištění vodíku. Tenký plát palladia odděluje nečistý vodík, dusík, kyslík a vodní páru na jedné straně a čistý vodík na druhé straně. Na straně s čistým vodíkem je udržován nízký tlak vodíku. [2]

4.4 Nestacionární difuze

U většiny praktických příkladů dochází k nestacionární difuzi, u které není člen $\frac{\partial c}{\partial \tau}$ roven nule a difuzní tok J není konstantní a mění se s polohou x .

4.5 Matematické řešení [1]

Řešení nestacionární difuze vychází z diferenciálních rovnic difuze (20) a (21). Pro různé případy charakterizované okrajovými podmínkami získáme jiné tvary řešení. Tato řešení mohou obsahovat funkci chyb. Gaussova funkce chyb je tabelována (obr. 4.5) a označuje se $erf(z)$ a je dána vztahem

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt = 2\Phi(x\sqrt{2}) - 1 \quad (22)$$

kde

$$\Phi(u) = \int_{-\infty}^u \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \quad (23)$$

je distribuční funkce normálního rozdělení $N(0;1)$. Vlastnosti funkce jsou následující

$$erf(-z) = -erf(z) \quad (24)$$

$$erf(0) = 0, erf(\infty) = 1 \quad (25)$$

z	erf(z)	z	erf(z)	z	erf(z)	z	erf(z)
0	0,000 0	0,65	0,642	1,35	0,943 8	2,05	0,996 3
0,025	0,028 2	0,70	0,677 8	1,40	0,952 3	2,10	0,997 0
0,05	0,056 4	0,75	0,711 1	1,45	0,959 7	2,15	0,997 6
0,10	0,112 5	0,80	0,742 1	1,50	0,966 1	2,20	0,998 1
0,15	0,168 0	0,85	0,770 7	1,55	0,971 6	2,25	0,998 5
0,20	0,222 7	0,90	0,796 9	1,60	0,976 3	2,30	0,998 9
0,25	0,276 3	0,95	0,820 9	1,65	0,980 4	2,35	0,999 1
0,30	0,328 6	1,00	0,842 7	1,70	0,983 8	2,40	0,999 3
0,35	0,379 4	1,05	0,862 4	1,75	0,986 7	2,45	0,999 4
0,40	0,428 4	1,10	0,880 2	1,80	0,989 1	2,50	0,999 6
0,45	0,475 5	1,15	0,896 1	1,85	0,991 1	2,55	0,999 7
0,50	0,520 5	1,20	0,910 3	1,90	0,992 8	2,60	0,999 8
0,55	0,563 3	1,25	0,922 9	1,95	0,994 2	2,70	0,999 9
0,60	0,603 8	1,30	0,934 0	2,00	0,995 3	2,80	0,999 9

Obr. 4.5: Hodnoty funkce chyby[4]

Po aproximování funkce máme dvě možnosti jak vypočítat $erf(z)$. Obě platí pro $z \geq 0$.

a)

$$erf(z) \doteq 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-z^2} (0,4361836t - 0,1201676t^2 + 0,937298t^3) \quad (24)$$

kde je $t = \frac{1}{1 + 0,33267z\sqrt{2}}$, chyba je zhruba $2 \cdot 10^{-5}$

b)

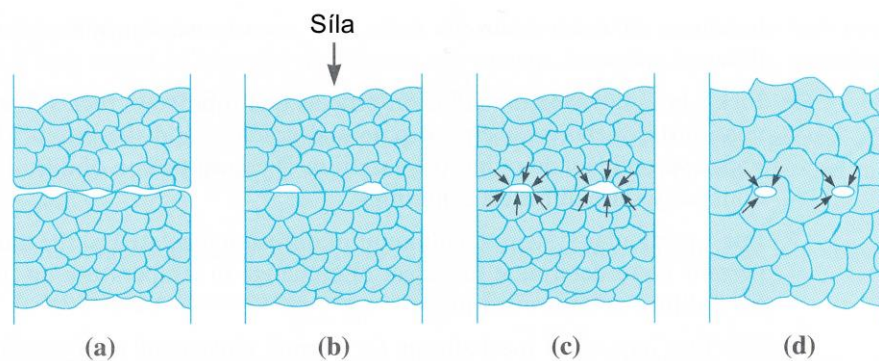
$$erf(z) \doteq 1 - (1 + 0,196854\sqrt{2}z + 0,1151942z^2 + 0,0003442\sqrt{2}z^3 + 0,0195274z^4)^{-4} \quad (25)$$

chyba je zhruba $5 \cdot 10^{-4}$

5 Aplikace znalostí o difuzi [1]

Difuzi můžeme využít například ke zlepšení vlastností materiálu, na druhou stranu nás může ale i limitovat nebo degradovat vlastnosti, které po materiálu vyžadujeme a proto se snažíme v některých případech difuzi zabránit.

- Difuzní spojování materiálů spočívá v jejich těsném kontaktu za působení síly a zvýšené teploty. To má za následek zploštění povrchu a zvětšení kontaktní plochy mezi spojovanými materiály. Poté dochází k difuzi z hranic zrn do zbylých dutin a k růstu zrn. Nakonec jsou všechny dutiny zaplněny a materiály jsou spojeny. Využívá se při spojování reaktivních materiálů (titan, keramiky).



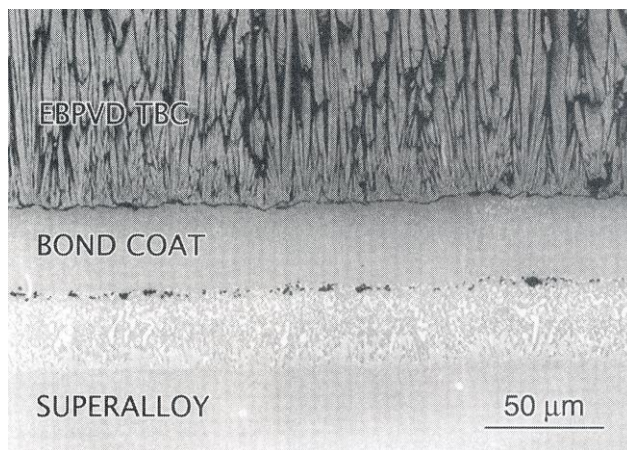
Obr. 5.3: Postup difuzního spojování materiálu: a) na počátku jsou kontaktní oblasti malé; b) při působení síly dochází k deformaci povrchu, a tím ke zvětšení stykových oblastí; c) díky difuzi po hranicích zrn se zmenšují dutiny; d) konečné zaplnění dutin probíhá za difuze v celém objemu [1]

- b) Cementací dosahujeme vyšší tvrdosti na povrchu materiálu. Ta je vyžadována například u ozubených kol. Je to způsob jak zvýšit povrchovou odolnost kola a ponechat jeho jádro houževnaté. Cementace se provádí například v atmosféře s vysokou koncentrací uhlíku. Stejně jako uhlík může být použit i dusík. Při použití dusíky nazýváme proces nitridace.



Obr. 5.1: Pec pro tepelné zpracování využívající cementace [1]

- c) Při oxidaci hliníku vzniká oxid hlinitý (Al_2O_3). Ten vytvoří na povrchu materiálu ochrannou vrstvu, která zabraňuje pronikání kyslíku a chrání materiál před korozí.
- d) U ocelí s přesyceným feritem dochází ke stárnutí. K poruchám (dislokacím) se přesouvají volné atomy C a N. Vytvářejí Cottrellovy atmosféry, ve kterých je výrazná mez kluzu a vytvářejí se precipitáty dusíku a uhlíku. Tyto změny nastávají již za pokojové teploty a zvýšená teplota proces ještě urychlí. Stárnutí například velmi negativně ovlivňuje vlastnosti hlubokotažných ocelí. [3]
- e) Lopatky letadlových turbín jsou vyrobeny z vysoce legované slitiny Ni. Tato slitina je chráněna proti vysokým teplotám vrstvami keramických oxidů a nazývá se thermal barrier coatings TBCs (termální bariérové vrstvy). Množství kyslíku pronikající touto vrstvou ovlivňuje rychlost koroze slitiny a tím její trvanlivost. Pro zvýšení přilnavosti mezi TBC a slitinou se používá slitina molybdenu (bond coat).



Obr. 5.2: Termální bariérová vrstva (TBC) na legovane slitině Ni [1]

- f) U optických vláken rovněž využíváme ochranné vrstvy, která by měla zabránit difuzi vodní páry k vláknu. Pokud by se tak stalo, zvýšili by se optické ztráty a pára by svým působením vytvořila na povrchu vlákna mikropřaskliny.

5.1 Teoretický výpočet hloubky cementační vrstvy

Při výpočtu hloubky h cementační vrstvy budeme vycházet z druhého Fickova zákona. Podmínky cementace jsou následující

teplota cementace	$T_1 = 900^\circ C$
počáteční koncentrace	$c_0 = 0,15\% C$
nauhličující potenciál	$c_1 = 1,15\% C$
doba cementace	$\tau = 6 \text{ hodin}$

Jedná se o difuzi v polonekonečném prostředí a materiál nasycujeme uhlíkem. Pro tento typ difuze můžeme využít Gaussovu funkci chyb ve tvaru

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) \quad (26)$$

Hodnota neznámé x je vyjádřena takto

$$x = h + \frac{D}{\beta} \quad (27)$$

Hloubku h od povrchu tělesa budeme volit. Hodnotu difuzivity D_{900} pro teplotu 900 °C zjistíme ze zlogaritmované rovnice (14) a závislosti difuzivity uhlíku na obsahu uhlíku rozpuštěného v materiálu.

$$\ln D = \ln D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_d}{RT}\right) \quad (28)$$

V našem případě bude hodnota difuzivity $D_{900} = 1,26 \cdot 10^{-11} [m^2 s^{-1}]$. Koeficient sdílení uhlíku β má podobný význam jako součinitel přestupu tepla α . Při přenosu tepla vzniká na rozhraní látek tepelná mezní vrstva. V této vrstvě dochází k prudké (skokové) změně teploty. Vliv mezní vrstvy je v termomechanice vyjádřen právě součinitel přestupu tepla α . [5]
V našem případě je zastoupen koeficientem sdílení uhlíku. K jeho vypočítání využijeme vzorce (26) a (27).

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{h + \frac{D}{\beta}}{2\sqrt{D\tau}}\right) \quad (29)$$

Do vzorce dosadíme a osamostatníme $\operatorname{erf}(z)$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{h + \frac{D}{\beta}}{2\sqrt{D\tau}}\right) = 1 - 0,35 = 0,65 \quad (30)$$

Přibližnou hodnotu $z \doteq 0,66$ aproximujeme z obr. 4.5 a dosadíme do vztahu pro β , ten vychází z hodnoty z ve vztahu (29)

$$\beta = \frac{D_{900}}{z \cdot 2\sqrt{D_{900}} \cdot \sqrt{\tau} - h} \quad (31)$$

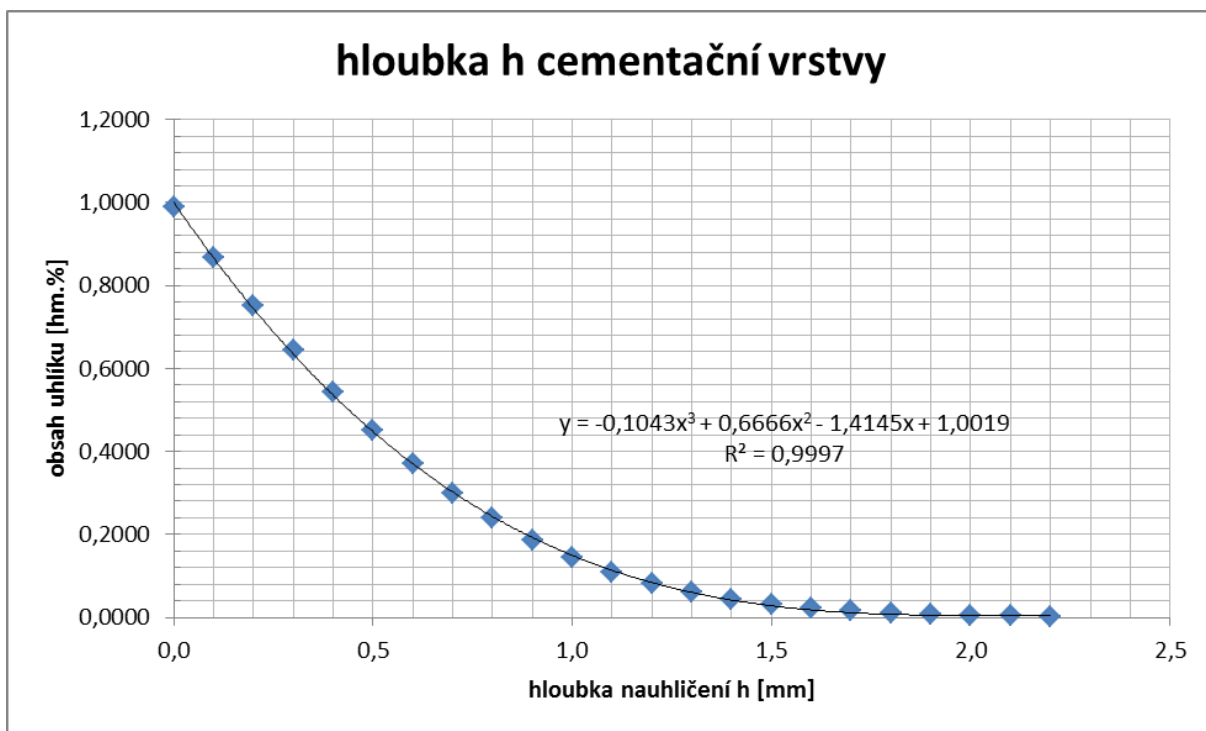
Po dosazení získáme hodnotu koeficientu sdílení uhlíku $\beta = 0,97 \cdot 10^{-7} [m^2 s^{-1}]$. Hodnoty z pro různé hloubky h získáme ze vztahu

$$z = \frac{h + \frac{D}{\beta}}{2\sqrt{D\tau}} \quad (32)$$

Z hodnot z vypočítáme $erf(z)$ za pomoci vztahu (25). Dosadíme do vztahu (29) a vyjádříme hodnotu koncentrace c . Všechny hodnoty pro h od 0,0 mm až do 2,2 mm naleznete v tab. 5.1.

h [mm]	z	erf(z)	1-erf(z)	c [hm%]
0,0	0,1245	0,1397	0,860333	0,9894
0,1	0,2203	0,2452	0,754813	0,8680
0,2	0,3162	0,3461	0,653873	0,7520
0,3	0,4120	0,4408	0,559234	0,6431
0,4	0,5079	0,5280	0,472040	0,5428
0,5	0,6037	0,6070	0,393009	0,4520
0,6	0,6996	0,6775	0,322534	0,3709
0,7	0,7954	0,7393	0,260742	0,2999
0,8	0,8912	0,7925	0,207519	0,2386
0,9	0,9871	0,8375	0,162532	0,1869
1,0	1,0829	0,8748	0,125247	0,1440
1,1	1,1788	0,9050	0,094968	0,1092
1,2	1,2746	0,9291	0,070879	0,0815
1,3	1,3704	0,9479	0,052104	0,0599
1,4	1,4663	0,9622	0,037758	0,0434
1,5	1,5621	0,9730	0,027003	0,0311
1,6	1,6580	0,9809	0,019083	0,0219
1,7	1,7538	0,9867	0,013345	0,0153
1,8	1,8497	0,9908	0,009248	0,0106
1,9	1,9455	0,9936	0,006361	0,0073
2,0	2,0413	0,9957	0,004349	0,0050
2,1	2,1372	0,9970	0,002959	0,0034
2,2	2,2330	0,9980	0,002007	0,0023

Tab 5.1: Tabulka s vypočítanými hodnotami h , z , $erf(z)$ a c



Graf 5.1: Závislost obsahu uhlíku v materiálu na hloubce pod povrchem

Z grafu 5.1 je patrný průběh změny nauce v závislosti na hloubce pod povrchem součásti. Přibližně v hloubce 0,9 mm je již obsah uhlíku c roven původnímu obsahu uhlíku v součásti.

6 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo poskytnout základní a ucelené informace o difuzi v kovech. Byla popsána samotná podstata difuze a mechanismy přenosu, jak individuální, tak skupinové.

Způsob našeho nahlížení na difuzi, klasický fenomenologický a novější, byly popsány v následujících kapitolách, včetně vlivů difuzi ovlivňujících.

Dále byly popsány příklady využití znalostí difuze v praktických aplikacích.

Nakonec byla demonstrována možnost využití fenomenologických výpočtových vztahů pro praxi.

Difuze jako komplexní děj, který můžeme sledovat v přírodě, se projevuje ve skupenství plynném, kapalném a tuhém. Pro tuhé skupenství kovů je dokonce nejdůležitějším dějem, při kterém dochází k přenosu hmoty, proto jsou ve strojírenství aspoň základní znalosti z oblasti difuze důležité, například pro přípravu vhodného skladování (stárnutí – chlazení ocelí), pro výpočty doby nauce, koncentrace naucející atmosféry a další aplikace.

7 Seznam použité literatury

- [1] ASKELAND, Donald R a Pradeep P PHULÉ. *Science and engineering of materials*. 4th ed. Pacific Grove: Books/Cole-Thomson Learning, 2003, 1003 s. ISBN 0534953735.
- [2] CALLISTER, William D. *Materials science and engineering: an introduction*. 6th ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2003, 820 s. ISBN 0-471-22471-5.
- [3] MÜNSTEROVÁ, Eva, Eva MOLLIKOVÁ. 3. *Fázové přeměny při tepelném zpracování* [online]. [cit. 2008-9-27]
Dostupné z: <<http://ime.fme.vutbr.cz/index.php/cs/studium/>>
- [4] PTÁČEK, Luděk et al. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2003, 516 s. ISBN 80-7204-283-1.
- [5] PAVELEK, Michal. TERMOMECHANIKA 15. Základy přenosu tepla. *Energetický ústav* [online]. [cit. 2013-5-15]
Dostupné z: <http://ottp.fme.vutbr.cz/users/pavelek/termo/15_Prenos.pdf>

8 Seznam symbolů

Symbol	Význam	Jednotky
A	příčný průřez, plocha	$[A^2]$
β	koeficient sdílení uhlíku	$[ms^{-1}]$
c	objemová koncentrace	$[kgm^{-3}]$
D	difuzní součinitel (difuzivita)	$[m^2s^{-1}]$
$\frac{dc}{dx}$	gradient koncentrace	$[kgm^{-3}m^{-1}]$
$erf(z)$	funkce chyb	$[-]$
f	frekvence přeskoků	$[s^{-1}]$
$\Phi(u)$	distribuční funkce normálního rozdělení	$[-]$
h	hloubka	$[mm]$
H	aktivační entalpie difuze	$[m^2kgs^{-2}mol^{-1}]$
J	difuzní tok	$[kgm^{-2}s^{-1}]$
m	hmotnost	$[kg]$
n	počet přeskoků	$[-]$
N	jednorozměrný difuzní tok	$[kg]$
R	plynová konstanta	$[m^2kgs^{-2}K^{-1}mol^{-1}]$
\vec{r}_i	vektor vyjadřující délku a směr přeskoků	$[m]$
\vec{R}_n	vektor vyjadřující celkový přesun jedné částice po n přeskocích	$[m]$
$\overline{R_n^2} \quad (\overline{X_n^2})$	střední kvadratické přemístění	$[m]$
T	termodynamická teplota	$[T]$
τ	čas, doba	$[s]$
x	souřadnice v ose x	$[m]$